

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international



5. W1115-03

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup>: C08B 3/20, 3/06 A1 (11) Numéro de publication internationale: WO 97/12917 (43) Date de publication internationale: 10 avril 1997 (10.04.97)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01508

(22) Date de dépôt international: 27 septembre 1996 (27.09.96)

(30) Données relatives à la priorité: 95/11688 29 septembre 1995 (29.09.95) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE (FR/FR); 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CAVAILLE, Jean-Yves (FR/FR); 18 bis, route du Château, F-38640 Claix (FR). CHANZY, Henri (FR/FR); 37, rue Doyen-Gosse, F-38700 La Tronche (FR). FLEURY, Etienne (FR/FR); 25, rue Taillepied, F-69540 Irigny (FR). SASSI, Jean-François (FR/FR); c/o Thioux Gérard, 31, rue du Comillon, F-38120 Le Fontanil (FR).

(74) Mandataire: ESSON, Jean-Pierre; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, C.R.I.T. - Carrières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).

(81) États désignés: AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

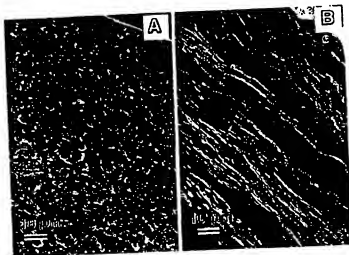
Publiée  
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: SURFACE-MODIFIED CELLULOSE MICROFIBRILS, METHOD FOR MAKING SAME, AND USE THEREOF AS A FILLER IN COMPOSITE MATERIALS

(54) Titre: MICROFIBRILLES DE CELLULOSE A SURFACE MODIFIÉE - PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATION COMME CHARGE DANS LES MATERIAUX COMPOSITES

(57) Abstract

Cellulose microfibrils, in particular for use as a reinforcing filler or structuring agent in composite materials, a method for making same, and composite materials containing said microfibrils, are disclosed. Specifically, said microfibrils are surface-modified cellulose microfibrils with an L/D ratio higher than 20, preferably higher than 100, and an average diameter of 1-50 nm, where L is the length of the microfibril and D is its average diameter. At least 25 % by number of the hydroxyl functions on the surface of the microfibrils are esterified by at least one organic compound including at least one function capable of reacting with the hydroxyl groups of the cellulose. As a result, when the organic compound is a compound that includes acetyl groups such as acetic acid, said microfibrils are used as a reinforcing filler in a material comprising cellulose acetate as the polymeric matrix. The filled composite material may be shaped to provide films, mouldings, fibres or yarns.



(57) Abrégé

La présente invention concerne des microfibrilles de cellulose notamment utiles comme charge de renfort ou agent structurant de matériaux composites, un procédé de fabrication de celles-ci et les matériaux composites les contenant. L'invention se rapporte plus particulièrement à des microfibrilles de cellulose à surface modifiée présentant un rapport L/D supérieur à 20, de préférence supérieur à 100, et un diamètre moyen compris entre 1 nm et 50 nm (L étant la longueur de la microfibrille et D son diamètre moyen). Ces microfibrilles se caractérisent par le fait qu'au moins 25 % en nombre des fonctions hydroxyles présentes à la surface de celles-ci sont estérifiées par au moins un composé organique comprenant au moins une fonction pouvant réagir avec les groupes hydroxyles de la cellulose. Ainsi, quand le composé organique est un composé comprenant des groupes acétyles tel que l'acide acétique, les microfibrilles de l'invention sont utilisées comme charge de renfort dans un matériau dont la matrice polymérique est l'acétate decellulose. Ce matériau composite chargé peut être mis en forme pour obtenir des films, pièces moulées, fibres ou fils.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brsil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slowénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

MICROFIBRILLES DE CELLULOSE A SURFACE MODIFIEE  
PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATION COMME CHARGE DANS LES  
MATERIAUX COMPOSITES

5 L'invention concerne des microfibrilles de cellulose notamment utiles comme charge de renfort ou agent structurant de matériaux composites.

L'invention se rapporte plus particulièrement à des microfibrilles de cellulose à surface modifiée, un procédé de fabrication de celles-ci et leur utilisation comme charge de renfort ou agent structurant pour matériaux composites.

10 Il est connu d'utiliser des fibres telles que fibres de verre, matière plastique ou carbone comme charge de renfort ou agent structurant dans des matériaux composites. Il a également été proposé d'utiliser des fibres de cellulose de différentes origines comme charge de renfort. Ainsi, le brevet européen n° 0 200 409 décrit l'utilisation de fibres cellulosiques d'origine bactérienne comme renfort de matériaux

15 thermodurcissables. La demande de brevet internationale WO 93/10172 décrit l'utilisation de microfibrilles de cellulose d'origine naturelle comme charge de renfort pour les résines thermodurcissables. On peut également citer l'article de P. GATENHOLM et al paru dans J. Appl. Pol. Sc. - vol. 45, 1667-1677 (1992) sous le titre "Biodegradable Natural Composites" décrivant l'utilisation de fibres naturelles et

20 donc biodégradables, telles que les fibres de cellulose, comme charge de renfort pour des matériaux composites à base de polymères biodégradables tels que le polyhydroxybutyrate ou le polyhydroxyvalérate.

Toutefois, un des problèmes rencontrés dans l'utilisation de telles charges réside dans la difficulté à assurer une bonne dispersion de la charge dans le matériau

25 composite. Le phénomène d'agglomération de la charge est notamment observé avec les fibres de cellulose utilisées comme charge des matrices en résine thermoplastique. Une mauvaise dispersion de la charge dans la matrice d'un matériau composite affecte sérieusement les propriétés mécaniques de celui-ci. Pour améliorer la dispersion des fibres, il a été proposé de modifier chimiquement ou d'hydrolyser les fibres de cellulose.

30 Toutefois, pour obtenir un matériau à propriétés améliorées par des charges de renfort, il est nécessaire d'ajouter une quantité importante de fibres. L'utilisation de microfibrilles permet d'améliorer les propriétés du matériau renforcé avec un faible taux de charge, si les microfibrilles sont convenablement dispersées dans le matériau. Une telle dispersion est souvent difficile à obtenir.

Pour remédier à ces inconvénients, l'invention propose des microfibrilles de cellulose à surface modifiée, et un procédé de fabrication de ces microfibrilles. Les produits de l'invention conservent les propriétés intrinsèques de la cellulose car les microfibrilles sont toujours constituées d'un arrangement de chaînes de cellulose non modifié. Toutefois, elles présentent une surface comportant des espèces chimiques dont la nature est déterminée en fonction de la matrice à renforcer, pour rendre chimiquement compatibles les microfibrilles de cellulose et la matrice dans laquelle elles seront dispersées.

A cet effet, l'invention propose des microfibrilles de cellulose à surface modifiée présentant un rapport L/D supérieur à 20, de préférence supérieur à 100, et un diamètre moyen compris entre 1 nm et 50 nm. (L étant la longueur de la microfibrille et D son diamètre moyen). Ces microfibrilles se caractérisent par le fait qu'au moins 25 % en nombre des fonctions hydroxyles présentes à la surface de celles-ci sont estérifiées par au moins un composé organique comprenant au moins une fonction pouvant réagir avec les groupes hydroxyles de la cellulose. Ce composé organique sera appelé dans le reste du texte composé organique estérifiant. Avantageusement le pourcentage d'estérification est d'au moins 50 %.

Les restes organiques provenant des composés organiques estérifiants fixés en surface des microfibrilles assurent une compatibilité de la microfibrille de cellulose avec le milieu dans lequel elle est dispersée.

Ainsi, dans le mode de réalisation préféré de l'invention, quand le reste de composé organique estérifiant est un radical acétique, les microfibrilles à surface modifiée sont compatibles notamment avec l'acétate de cellulose et pourront être avantageusement utilisées comme charge de renfort des matériaux composites à base d'acétate de cellulose, comme cela sera décrit ci-après.

Les microfibrilles de cellulose peuvent être d'origine quelconque, par exemple d'origine végétale, bactérienne, animale, fongique ou amibienne, de préférence végétale, bactérienne ou animale.

Comme exemple de sources animales de cellulose on peut citer les animaux de la famille des tuniciers

Les sources végétales de cellulose peuvent être le bois, le coton, le lin, la ramie, certaines algues, le jute, les déchets des industries agro-alimentaires, ou analogue.

Les microfibrilles sont obtenues à partir des sources cellulosiques citées précédemment par des procédés connus. Ainsi, à titre d'exemple, les microfibrilles de cellulose sont obtenues à partir du bois par traitement de celui-ci avec une solution concentrée de soude pour éliminer la lignine puis individualisation des microfibrilles par

homogénéisation en milieu aqueux. Les microfibrilles sont généralement constituées par 20 à 1000 chaînes de cellulose organisées de manière parallèle.

Ces microfibrilles sont ensuite traitées par un milieu estérifiant selon un procédé permettant de contrôler le degré d'estérification des microfibrilles.

- 5      Ainsi, selon un mode de réalisation de l'invention, les microfibrilles sont dispersées dans un milieu liquide. Ce liquide ne doit pas solubiliser la cellulose, ni avoir un effet sur la structure des microfibrilles de cellulose.

- 10      Comme liquides convenables, on peut citer les acides carboxyliques, les hydrocarbures halogénés ou non aliphatiques ou aromatiques, les solvants aprotiques polaires, l'éther éthylique. L'acide acétique anhydre ou "glacial" est le milieu préféré.

Après dispersion des microfibrilles, un composé organique estérifiant ou agent d'estérification est ajouté dans le milieu, avec avantageusement un catalyseur et/ou un activateur d'estérification.

- 15      Comme agents d'estérification, on peut citer à titre d'exemple les acides carboxyliques, les anhydrides ou halogénures d'acides carboxyliques comprenant un radical hydrocarboné saturé ou insaturé et pouvant comprendre des hétéroatomes.

De préférence, le radical hydrocarboné comprend de 1 à 20 atomes de carbone et est choisi, par exemple, dans le groupe comprenant les radicaux méthyl, éthyl, butyl, propyl, vinyl, les chaînes grasses.

- 20      A titre d'agents d'estérification préférés de l'invention, on peut citer, à titre d'exemple, l'anhydride acétique, l'anhydride butyrique, le chlorure d'acétoyle, le chlorure de butanoyle, l'acide acétique.

- 25      Les catalyseurs d'estérification convenables pour l'invention sont les catalyseurs acides tels que les acides minéraux ou organiques comme l'acide sulfurique, l'acide perchlorique, les acides trifluoroacétique et trichloroacétique, ou les catalyseurs basiques comme les amines tertiaires telles que la pyridine.

Comme agent activateur de la réaction d'estérification de la cellulose, les anhydrides trifluoroacétique, trichloroacétique peuvent être cités à titre d'exemple.

- 30      La réaction d'estérification est réalisée pendant une durée déterminée pour obtenir une estérification des groupements hydroxyles présents à la surface des microfibrilles. L'arrêt de l'estérification est obtenu, par exemple, soit par addition d'un composé, avantageusement, de l'eau, rendant inactif l'agent d'estérification soit par refroidissement et/ou dilution du milieu.

- 35      Les microfibrilles partiellement estérifiées sont extraites du milieu par tous moyens appropriés, notamment par lyophilisation, centrifugation, filtration ou précipitation. Elles sont ensuite, avantageusement, lavées et séchées.

Les microfibrilles conformes à l'invention présentent à leur surface des groupes hydrocarbonés qui permettent leur dispersion dans des matériaux pouvant être mis en forme pour la réalisation d'articles variés, tels que pièces moulées, films, fibres, fils, joncs, membranes, par exemple.

- 5 L'addition de microfibrilles de cellulose à surface modifiée a comme effet l'amélioration des propriétés mécaniques de ces matériaux. Cette utilisation comme charge de renfort est également un objet de la présente invention.

- Les microfibrilles conformes à l'invention peuvent également être utilisées comme charge structurante dans des matériaux tels que les peintures, vernis,  
10 par exemple.

Les matériaux renforcés ou structurés par des microfibrilles conformes à l'invention, appelés également matériaux composites, sont également des objets de l'invention.

- Comme matériaux qui peuvent être renforcés par des microfibrilles conformes à l'invention, on peut citer à titre d'exemple, les esters de cellulose tel que  
15 l'acétate de cellulose, les polymères biodégradables tels que les polyhydroxybutyrates, hydroxyvalérates, les résines utilisées en peinture, les colles, les encres.

- La modification de surface des microfibrilles de la présente invention permet  
d'obtenir une très bonne compatibilité entre la charge de renfort et la matrice. Cette  
20 compatibilité permet, comme dans l'exemple de l'acétate de cellulose renforcé par des microfibrilles à surface modifiée par des groupements acétates, d'obtenir un matériau composite translucide et même transparent. En outre, elle permet d'obtenir une très bonne dispersion des microfibrilles dans la matrice.

- Les microfibrilles de l'invention peuvent être présentes dans les matériaux composites à des concentrations très variables, depuis quelques pour cents en poids  
25 jusqu'à 200 % en poids par rapport à la matrice, par exemple.

La dispersion des microfibrilles de l'invention dans la matrice des matériaux composites peut être réalisée selon les procédés connus d'incorporation des charges dans une matrice.

- Un des procédés préférés de l'invention consiste à disperser les microfibrilles dans une solution du matériau formant la matrice du matériau composite,  
30 puis après mise en forme de la solution, à évaporer le solvant pour obtenir l'article formé. On peut également ajouter dans la solution de matériau formant matrice, les microfibrilles sous forme d'une dispersion dans un liquide avantageusement identique au solvant de la matrice.

- 35 Un autre procédé avantageux consiste à introduire les microfibrilles dans le matériau à l'état fondu.

D'autres détails, avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre d'illustration, et à titre indicatif, et des figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 représente une vue en microscopie électronique à balayage de la rupture d'un film d'acétate de cellulose obtenu à partir d'un collodion dans un mélange d'acide acétique et d'eau : la vue A correspondant à un film non chargé, la vue B correspondant à un film chargé avec 7% en poids de microcristaux de tunicine non acétylés, et
- la figure 2 représente une vue en microscopie électronique à balayage de la rupture d'un film d'acétate de cellulose obtenu à partir d'un collodion dans un mélange d'acide acétique et d'eau : la vue A correspondant à un film non chargé, la vue B correspondant à un film chargé avec 7% en poids de microcristaux de tunicine acétylés conformément à l'invention.

#### 15 EXEMPLE 1

Des microfibrilles de cellulose sont obtenues, selon le procédé décrit ci-dessous, à partir de l'enveloppe d'espèces d'animaux marins appartenant à la famille des tuniciers : Halocynthia roretzi, Microcosmus Fulcatus et Halocynthia aurantium.

- 20 Les enveloppes sont d'abord nettoyées grossièrement, puis coupées en petits morceaux et blanchies par traitements successifs à la soude et avec une solution de chlorite de sodium. Les morceaux d'enveloppes blanchies sont ensuite désintégrés en suspension dans l'eau distillée par passage dans un mixer.

- 25 La suspension de fragments obtenue est diluée à l'eau distillée jusqu'à une concentration de l'ordre de 1 % en masse. Les microfibrilles de cellulose sont tronçonnées par hydrolyse à l'acide sulfurique 65 % en poids à 80°C pendant 30 minutes, en microfibrilles plus individualisées et de longueur plus faible. Ces microfibrilles tronçonnées et individualisées sont souvent appelées des microcristaux. Ce terme sera employé ci-après.

- 30 Les microcristaux sont récupérés par filtration et lavage à l'eau. Le gâteau de filtration est redispersé dans l'eau distillée sous agitation mécanique puis par ultrasons. On obtient ainsi une dispersion aqueuse de microcristaux de cellulose.

- 35 Les microcristaux de cellulose récupérés en dispersion aqueuse sont ensuite soumis à une estérification partielle par l'anhydride acétique pour obtenir des microcristaux à surface modifiée, conformes à l'invention.

Le procédé d'estérification (acétylation) est décrit ci-dessous :

- Les microcristaux de cellulose, récupérés en dispersion aqueuse, sont resuspendus dans l'acide acétique 100 %. Pour ce faire, l'eau est dans un premier temps progressivement remplacée par de l'acide acétique par distillation à l'évaporateur rotatif (température du bain d'eau < 40°C). Lorsque la teneur en acide acétique du milieu devient suffisante, la dispersion est déstabilisée et floccule. Les microcristaux sont alors isolables par centrifugation. Par une succession d'opérations de centrifugation dilution à l'acide acétique 100 %, on atteint une teneur en eau de l'ordre de 0,2 % en masse (d'après les dosages effectués sur la solution sumageante à l'aide d'un coulomètre Karl-Fischer Metrohm, modèle 684, avec cellule sans diaphragme). On obtient ainsi une dispersion flocculée de microcristaux de cellulose dans l'acide acétique, qui est le solvant de réaction.

- 50 g d'une telle dispersion (teneur en cellulose : 0,23 % en masse) sont dilués avec 100 g d'acide acétique 100 % et portés à 60°C sous agitation (700 rpm). 380 µl d'une solution d'acide sulfurique à 4,6 % en masse dans l'acide acétique sont alors ajoutés, avec la quantité nécessaire d'anhydride acétique pour neutraliser les traces d'eau. Après 5 minutes, un mélange constitué de 5 ml d'anhydride acétique 98 % et 5 ml d'acide acétique 100 % est additionné. Au bout de 5 minutes d'acétylation, on observe une redispersion des microcristaux de cellulose dans le milieu réactionnel. La floculation présente en début de réaction disparaît. Des domaines biréfringents (comportement de cristal liquide des microcristaux) peuvent être observés en lumière polarisée. Le milieu réactionnel est alors refroidi dans un bain de glace fondante. 25 ml d'une solution aqueuse d'acide acétique à 80 % en masse sont ajoutés pour détruire l'anhydride acétique résiduel et stopper ainsi l'acétylation des microcristaux. Les microcristaux acétylés sont séparés du milieu réactionnel par lyophilisation. Ils sont ensuite purifiés par une dialyse contre de l'eau. Après dialyse, ils sont séchés par lyophilisation.

Ces microcristaux présentent les caractéristiques suivantes :

- L/D = 100  
D = 10 nm  
Taux d'acétylation des hydroxyles de surface = 100 %

- Le taux d'acétylation est déterminé par spectrophotométrie infrarouge. Avec ces microcristaux acétylés, un film d'acétate de cellulose renforcé a été obtenu selon le procédé suivant :

200 mg de microcristaux acétylés lyophilisés sont dispersés dans 100 g d'acétone 99,5 % de pureté par agitation vigoureuse, puis sonification.



Un collodion d'acétate de cellulose dans l'acétone est préparé par dissolution de 10 g d'acétate de cellulose commercialisé par la Société Rhône-Poulenc Tubize Plastics dans 90 g d'acétone 99,5 %

- Des films renforcés d'acétate de cellulose sont préparés par mélange d'une
- 5 quantité déterminée de la dispersion acétonique des microcristaux de cellulose dans 10 g de collodion d'acétate de cellulose, le mélange étant versé dans des capsules en verre de 10 cm de diamètre. Le solvant est évaporé à température ambiante puis par séchage à 45°C à l'air. Des films d'environ 100 µm d'épaisseur sont obtenus avec des concentrations pondérales en microcristaux acétylés variables, selon la quantité de
- 10 dispersion acétonique ajoutée.

A titre comparatif des films d'acétate de cellulose renforcé par les microcristaux obtenus avant acétylation sont préparés selon le mode opératoire suivant.

- La dispersion de microcristaux obtenus par traitement des enveloppes de tunicier, avant estérification, est concentrée par évaporation de l'eau. Puis de l'acide
- 15 acétique à 100 % est ajouté. Une dispersion contenant 0,2 % en poids de microcristaux dans de l'acide acétique à 50 % est obtenue.

- Cette dispersion est ajoutée selon des quantités déterminées dans un collodion d'acétate de cellulose à 5 % en masse dans de l'acide acétique à 100 %. Des films sont obtenus selon le procédé décrit précédemment. Les films après évaporation
- 20 de l'acide acétique par séchage à 45°C présentent une épaisseur d'environ 100 µm.

Les propriétés des films sont déterminées selon les méthodes suivantes.

### Propriétés mécaniques

- A l'aide d'un emporte-pièce et d'une presse hydraulique, les films renforcés
- 25 sont découpés en éprouvettes en forme d'haltères présentant une longueur utile égale à 19 mm, une largeur égale à 4 mm et épaisseur de 0,1 mm. Ces éprouvettes sont placées pendant 4 jours à 25°C dans un dessiccateur contenant une solution aqueuse saturée de nitrate de magnésium  $[Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O]$ . A, cette température, le taux
- 30 d'humidité au-dessus de la solution saline saturée est de 53 %. Les tests mécaniques sont effectués sur une machine de traction Instron 4301 équipée d'une cellule de 100N. On utilise des mâchoires pneumatiques à mordaches striées permettant d'éviter le glissement de l'éprouvette au cours de l'essai. Les mesures sont réalisées dans une pièce climatisée (thermostatée à 25°C et conditionnée à 50 % d'humidité). La vitesse de
- 35 déformation est ajustée à  $8,8 \times 10^{-4} s^{-1}$  et la longueur initiale entre mors à 25 mm. Pour chaque matériau préparé, 6 éprouvettes de traction sont testées.

L'essai de traction permet de déterminer le comportement mécanique d'un matériau pour de grandes déformations. On exerce une force de traction sur le matériau jusqu'à sa rupture, en suivant un processus de mise en charge à vitesse de déformation constante. Au cours de l'essai, on enregistre la force  $F$  appliquée à l'échantillon et

5 l'allongement  $\Delta l$

La contrainte  $\sigma$  est calculée selon l'expression :

$$\sigma = F/S$$

où  $S$  représente l'aire de la section de l'éprouvette.

Si l'on admet que le matériau se déforme à volume constant et déformation

10 homogène, l'aire de la section de l'éprouvette est donnée par :

$$S = S_0 \times l_0/l$$

dans laquelle  $S_0$  et  $l_0$  sont les valeurs initiales de l'aire de la section et de la longueur de l'échantillon.

Par ailleurs, la déformation  $\epsilon$  est définie par

15  $\epsilon = \ln(l/l_0) \approx \Delta l / l_0$

Le module d'élasticité  $E$  (ou module d'Young) est donné par la pente à l'origine de la courbe contrainte - déformation.

#### Répartition de la charge

20

La répartition des microcristaux dans le matériau composite est observée par inclusion de petits morceaux de films renforcés dans une résine mélamine commercialisée sous le nom Nanoplast FB101. Les blocs obtenus sont coupés à l'aide d'un couteau diamant à angle  $35^\circ$  selon un plan de coupe perpendiculaire au plan du

25 film. Les sections obtenues d'épaisseur comprise entre 50 et 90 nm sont transférées sur des grilles de cuivre recouvertes d'un film de carbone. Ces coupes sont observées à l'aide d'un microscope électronique à transmission.

La texture du matériau composite est également appréciée par observation au microscope à balayage à émission de champ d'une fracture du film réalisée dans

30 l'azote liquide.

Les films renforcés par les microcristaux acétylés sont plus transparents que les films renforcés par les microcristaux non acétylés.

Par ailleurs, l'observation des fractures dans l'azote liquide illustrée par les figures 1 et 2 respectivement pour les films avec microcristaux acétylés et les films avec

35 microcristaux non acétylés montre que ces derniers s'organisent en feuillets horizontaux.

Au contraire, les films renforcés par les microcristaux acétylés sont homogènes et présentent une bonne dispersion de la charge dans la matrice.

Les propriétés mécaniques des différents films sont rassemblées dans le tableau I ci-dessous :

5

Tableau I

% charge	Films avec microcristaux acétylés			Films avec microcristaux non acétylés		
	E (Gpa)	$\sigma$ (MPa)	Allongement à la rupture (%)	E (GPa)	$\sigma$ (MPa)	Allongement à la rupture (%)
0	2,8	72,5	12	2,8	73	12
1	3	73	11	3,1	73	5
2	3,7	83	10	3,15	80	6
5	4,05	100	9	3,25	93	5
7	4,2	106	9	3,5	97	4

E = module d'élasticité

10  $\sigma$  = contrainte à la rupture

### EXEMPLE 2

Des microcristaux de cellulose sont préparés à partir de linters de coton selon le mode opératoire ci-dessous :

20 g de linters de coton sont placés dans 1 l d'eau distillée et désintégrés pendant 10 mn à 30 - 40°C dans un mixer Waring "Commercial Blender". Le broyat est essoré sur un fritté de porosité 2 (Diamètre des pores compris entre 40µm et 90µm). Il est ajouté à 280 ml d'acide sulfurique 65 % en poids préalablement refroidis dans un bain de glace fondante à une température d'environ 5°C (ceci pour éviter un jaunissement trop prononcé du milieu). Le mélange est placé dans un ballon de 500 ml équipé d'une agitation mécanique efficace et transféré dans un bain d'huile à 75°C. Il est maintenu ainsi pendant 30 minutes durant lesquelles la température dans le ballon atteint 70°C. Après dilution par 250 ml d'eau distillée, les microcristaux sont lavés à l'eau distillée par centrifugations successives. Au bout de 3 à 4 cycles, le surnageant demeure turbide. Le contenu du tube de centrifugation est alors dialysé pendant 2 jours.

Ensuite, 20 minutes de traitement aux ultrasons (Branson Sonifier modèle B 12) permettent d'obtenir une dispersion aqueuse stable de microcristaux de cellulose de coton. Le rendement de la préparation est d'environ 60 %.

- 5 Pour acétyler les microcristaux de coton obtenus ci-dessus, ils doivent être dispersés dans de l'acide acétique glacial. Cette dispersion ou suspension est obtenue par remplacement de l'eau par de l'acide acétique par distillation dans un évaporateur rotatif. L'addition d'acide acétique est arrêtée quand la dispersion est déstabilisée et floccule. Ainsi, les microcristaux sont isolés par centrifugation. La teneur résiduelle en eau est abaissée par des opérations successives de centrifugation (dilution à l'acide
- 10 acétique à 100 %), jusqu'à une teneur de 0,2 % en poids. On obtient une dispersion flocculée de microcristaux dans l'acide acétique pur.

Les microcristaux de cellulose de coton sont acétylés selon le mode opératoire suivant :

- 50 g d'une dispersion de microcristaux dans l'acide acétique glacial
- 15 (teneur en cellulose : 1,4 % en masse) sont portés à 45°C sous agitation. Un mélange de 0,11 g d'acide sulfurique 96 %, une quantité nécessaire d'anhydride acétique pour neutraliser les traces d'eau et 4,5 g d'acide acétique 100 % sont alors ajoutés. Après 5 minutes, un mélange constitué de 1,86 g d'anhydride acétique 98 % et 3,60 g d'acide acétique 100 % est additionné. Au bout de 7 minutes d'acétylation, le milieu réactionnel
- 20 est refroidi dans un bain de glace fondante. 15 ml d'une solution aqueuse d'acide acétique 80 % en poids sont ajoutés pour détruire l'anhydride acétique résiduel et stopper ainsi l'acétylation des microcristaux.

Les microcristaux acétylés sont séparés du milieu réactionnel par lyophilisation puis dialysés contre de l'eau et enfin séchés par lyophilisation.

- 25 Les microcristaux ont les caractéristiques suivantes :

$L/D = 20 \text{ à } 100$

$D = 2 \text{ à } 5 \text{ nm}$

Taux d'acétylation des hydroxyles de surface = environ 50 %

30

On prépare des films d'acétate de cellulose selon le procédé décrit à l'exemple 1 par mélange d'une dispersion dans l'acétone des microcristaux acétylés de coton avec un collodion d'acétate de cellulose dans l'acétone.

- On constate une augmentation du module de Young qui passe de 2,8 G Pa
- 35 pour un film d'acétate de cellulose non renforcé à 3,8 G Pa pour un film contenant 20 % en poids de microcristaux de coton acétylés, et 4,4 GPa avec 25 % de charges.

Par contre, la contrainte à la rupture diminue. Ce phénomène s'explique par le rapport  $L/D$  faible pour les microcristaux de coton.

### EXEMPLE 3

5 L'exemple 2 est répété mais en utilisant comme source de cellulose des microfibrilles de cellulose de parenchyme. Les microfibrilles sont obtenues par homogénéisation mécanique des parois de cellules de parenchyme d'où l'on a retiré l'hémicellulose et les pectines.

10 Les microfibrilles de cellulose de parenchyme sont acétylées à température ambiante. 70 g de dispersion acétique de microfibrilles (teneur en cellulose : 0,4 % en masse) sont ajoutés dans un mélange de 11,2g d'acide acétique 100% et 11,2g d'anhydride trifluoroacétique 99%. L'ensemble est porté à 50°C sous agitation. La réaction est stoppée à des temps variables en fonction du taux d'acétylation désiré. Par exemple, l'arrêt doit se faire à  $t = 4$  jours pour obtenir des microfibrilles acétylées à 35 %. A l'instant choisi, l'arrêt est réalisé par addition d'un excès d'acide acétique aqueux (80%).

15 L'isolation des microfibrilles acétylées de parenchyme sont séparées par lyophilisation et séchées sous vide à 80°C.

Les microfibrilles obtenues ont les caractéristiques suivantes :

20 L/D : 3000 à 5000  
D : 2 à 3 nm  
Degré d'acétylation de la surface : environ 57 %

Les films d'acétate de cellulose renforcés par des microfibrilles acétylées de parenchyme sont préparés selon le mode opératoire décrit à l'exemple 2.

25 Les propriétés mécaniques des films sont rassemblés dans le tableau II ci-après :

Tableau II

% charge	Films avec microfibrilles acétylées			Films avec microfibrilles non acétylées		
	E (GPa)	$\sigma$ (MPa)	Allongement à la rupture (%)	E (GPa)	$\sigma$ (MPa)	Allongement à la rupture (%)
0	2,8	79	12	2,8	79	12
2	3,4	86	11	4,5	91	4
5	3,5	87	11	-	-	-
7	3,8	90	10	-	-	-
10	4,3	95	9	-	-	-

E = module d'élasticité

5  $\sigma$  = contrainte à la rupture**EXEMPLE 4** : Dispersion de microcristaux de cellulose

- 10 Les microcristaux de cellulose obtenus après blanchiment et tronçonnage par l'acide sulfurique sont dispersables dans de l'eau. De même, les microfibrilles de Parenchyme sont dispersables dans l'eau car elles portent à leur surface des résidus de pectine qui sont chargés. Ces dispersions sont stables, les microcristaux ou microfibrilles pouvant adopter un comportement de cristal liquide. Toutefois ces microcristaux ne sont pas dispersables dans les solvants organiques tels que l'acétone
- 15 ou l'acide acétique.

- Au contraire, les microcristaux à surface modifiée conformes à la présente invention sont dispersables dans l'acétone ou l'acide acétique. Cette dispersibilité peut s'expliquer par les groupements acétyl, dans le cas de microcristaux acétylés, présents à leur surface qui compatibilisent les microcristaux avec le milieu organique.
- 20 Les microcristaux acétylés ont un comportement de cristal liquide quand ils sont dispersés dans l'acétone.

REVENDICATIONS

- 1 - Microfibrilles de cellulose à surface modifiée présentant un rapport L/D supérieur à 20 et un diamètre moyen (D) compris entre 1nm et 50 nm, L représentant la longueur des microfibrilles et D leur diamètre moyen, caractérisées en ce qu'au moins 25 % des fonctions hydroxyles présentes à la surface de la microfibrille sont estérifiées par au moins un composé organique comprenant au moins une fonction pouvant réagir avec les dites fonctions hydroxyles.
- 2 - Microfibrilles selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'au moins 50 % des fonctions hydroxyles présentes à la surface de la microfibrille sont estérifiées.
- 3 - Microfibrilles selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisées en ce que le composé organique comprenant au moins une fonction réagissant avec les fonctions hydroxyles de la cellulose est choisi parmi les anhydrides ou halogénures d'acides carboxyliques comprenant un radical hydrocarboné saturé ou insaturé et pouvant comprendre des hétéroatomes, et les acides carboxyliques correspondants.
- 4 - Microfibrilles selon la revendication 3, caractérisées en ce que le radical hydrocarboné comprend de 1 à 20 atomes de carbone.
- 5 - Microfibrilles selon la revendication 4, caractérisées en ce que le radical hydrocarboné est choisi dans le groupe comprenant le radical méthyl, éthyl, propyl, butyl, vinyl, les chaînes grasses.
- 6 - Microfibrilles selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que ledit composé organique est choisi dans le groupe comprenant l'anhydride acétique, l'anhydride butyrique, le chlorure d'acétoyle, le chlorure de butanoyle, l'acide acétique.
- 7 - Microfibrilles selon l'une des revendications précédentes, caractérisées en ce qu'elles comprennent de 20 à 1000 chaînes de cellulose organisées de manière parallèle.

8 - Procédé de fabrication de microfibrilles de cellulose à surface modifiée selon l'une des revendications 1 à 7, à partir de microfibrilles de cellulose obtenues par fibrillation d'un matériau contenant des fibres de cellulose, caractérisé en ce qu'il consiste à :

- 5
- disperser les microfibrilles de cellulose dans un milieu liquide et non destructurant de la microfibrille de cellulose,
  - ajouter dans la dispersion un agent estérifiant des fonctions hydroxyles de la cellulose, et éventuellement un catalyseur et/ou un activateur de la
- 10
- réaction d'estérification,
  - arrêter la réaction d'estérification après obtention du degré d'estérification souhaité,
  - extraire les microfibrilles partiellement estérifiées de la dispersion
- 15
- 9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent d'estérification est un composé organique choisi dans le groupe comprenant les anhydrides ou halogénure d'acide acétique, propionique, butyrique, acrylique, méthacrylique et les acides correspondants.
- 20
- 10 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le catalyseur de la réaction d'estérification est choisi dans le groupe comprenant les catalyseurs acides tels que les acides minéraux, organiques, les catalyseurs basiques tels que les amines tertiaires.
- 25
- 11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le catalyseur de la réaction d'estérification est choisi dans le groupe comprenant l'acide sulfurique, l'acide perchlorique, les acides trifluoroacétique et trichloroacétique, la pyridine.
- 30
- 12 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'activateur de la réaction d'estérification est choisi dans le groupe comprenant les anhydrides trifluoroacétique, trichloroacétique.
- 35
- 13 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le milieu liquide est choisi dans le groupe comprenant les acides carboxyliques, les hydrocarbures halogénés ou non aliphatiques ou aromatiques, les solvants aprotiques polaires, l'éther éthylique.



14 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les microfibrilles à surface modifiée sont extraites de la dispersion par centrifugation, lyophilisation, filtration ou précipitation.

- 5           15 - Utilisation des microfibrilles de cellulose selon l'une des revendications 1 à 7, comme charge de renfort ou agent structurant dans un matériau composite.

- 10           16 - Matériau composite comprenant une matrice et au moins une charge de renfort ou un agent structurant caractérisé en ce qu'au moins une partie de la charge de renfort ou de l'agent structurant est constituée par des microfibrilles de cellulose selon l'une des revendications 1 à 7.

- 15           17 - Matériau selon la revendication 16, caractérisé en ce que la matrice est choisie dans le groupe comprenant les esters de cellulose, les polymères biodégradables tels que polyhydroxybutyrate, polyhydroxyvalérate.

            18 - Matériau selon la revendication 17, caractérisé en ce que la matrice est un acétate de cellulose.

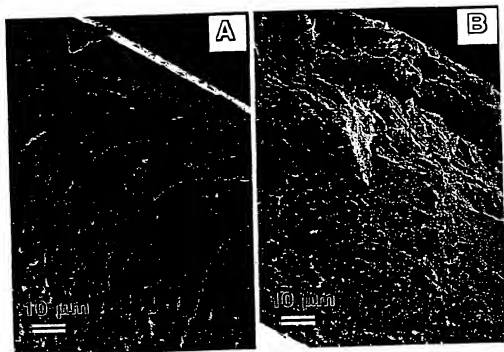


Figure 1

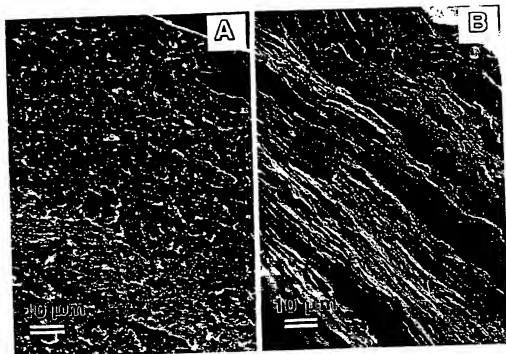


Figure 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Search Application No.  
PCT/FR 96/01508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08B3/20 C08B3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB, A, 919 053 (SOCIETE RHODIACETA) 20 February 1963 see claims	1-9, 13, 14
A	WO, A, 93 10172 (DSM NV) 27 May 1993 cited in the application see claims	15, 16
A	WO, A, 95 23824 (ELF ATOCHEM) 8 September 1995 see claims	15, 16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"G" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 1996

Date of mailing of the international search report

09.01.97

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3018

Authorized officer

Mazet, J-F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC1/FR 96/01508

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-919053		BE-A- 595632	
		CH-B- 371086	
		CH-A- 1095760	
		DE-A- 1419513	20-02-69
		FR-A- 1247962	27-02-61
		FR-A- 1247965	27-02-61
		FR-A- 1267309	22-11-61
		NL-C- 129911	
		NL-A- 256447	
-----			
WO-A-9310172	27-05-93	NL-A- 9101920	16-06-93
-----			
WO-A-9523824	08-09-95	FR-A- 2716887	08-09-95
		AU-A- 1895695	18-09-95
		EP-A- 0748348	18-12-96
		FI-A- 963384	30-08-96
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Des Internationale No  
PCT/FR 96/01508

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08B3/20 C08B3/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB,A,919 053 (SOCIETE RHODIACETA) 20 Février 1963 voir revendications	1-9,13, 14
A	WO,A,93 10172 (DSM NV) 27 Mai 1993 cité dans la demande voir revendications	15,16
A	WO,A,95 23824 (ELF ATOCHEM) 8 Septembre 1995 voir revendications	15,16

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt internationale ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (celle qu'indique)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt internationale, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt internationale ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 Décembre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09.01.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 2818 Patendaan 2  
NL - 2220 HV Rijswijk  
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mazet, J-F

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Des. : Internationale No

PCT/FR 96/01508

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A-919053		BE-A- 595632	20-02-69
		CH-B- 371086	
		CH-A- 1095760	
		DE-A- 1419513	
		FR-A- 1247962	
		FR-A- 1247965	
		FR-A- 1267309	
		NL-C- 129911	
		NL-A- 256447	
WO-A-9310172	27-05-93	NL-A- 9101920	16-06-93
WO-A-9523824	08-09-95	FR-A- 2716887	08-09-95
		AU-A- 1895695	18-09-95
		EP-A- 0748348	18-12-96
		FI-A- 963384	30-08-96

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY-SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**